TITLE:

Onsagerの変分原理と流体力学の変分原理(非平衡系の物理-非平衡ゆらぎと集団挙動-,研究会報告)

AUTHOR(S):

土井, 正男

CITATION:
土井, 正男. Onsagerの変分原理と流体力学の変分原理(非平衡系の物理-非平衡ゆらぎと集団挙動-,研究会報告). 物性研究 2011, 96(1): 69-72

ISSUE DATE:
2011-04-05

URL:
http://hdl.handle.net/2433/169526

RIGHT:

京都大学学術情報リポジトリ 紅
KURENAI
Kyoto University Research Information Repository

Onsagerの変分原理と流体力学の変分原理

東京大学　物理工学　土井正男 [1]

非平衡熱力学の古典論であるOnsagerの理論の背景にある流体力学の理論について述べる。流体力学からOnsagerの理論を 眺めると、Onsagerの巧妙な議論の背景と、その適用範囲が見えてくる。

1　Onsagerの相反関係

非平衡熱力学の核心にあるものは、Onsagerの相反定理である。非平衡状態を特徴づける遅い変数を $x = (x_1, x_2, ...x_f)$ としよう。x が与えられたときのエントロピーを $S(x)$ とする。系が平衡状態にあれば $S(x)$ は最大であり、x は変化しないので、$\partial S/\partial x_i = 0$, $dx_i/dt = 0$ である。系が平衡状態にない場合には、$\partial S/\partial x_i$ も dx_i/dt も共に0ではないが、平衡からのずれが小さい場合には、x_i の時間発展法則として次の形を仮定することは自然である。

$$\frac{dx_i}{dt} = \sum_j L_{ij} \frac{\partial S}{\partial x_j} \tag{1}$$

Onsagerは系の非平衡状態の時間発展法則が(1)に従っているときには、係数 L_{ij} が対称であることを示した[1]。

$$L_{ij} \quad = L_{ji} \tag{2}$$

これをOnsagerの相反関係という。

Onsagerは相反関係の証明にあたって、平衡状態の揺らぎは時間を反転して見ても変わらない(揺らぎの時間反転不変性）ということを用いている。したがって、Onsagerの相反関係が成り立つのは、平衡状態からのはずれが小さい系に限定されるはずである。しかし、実際には、平衡状態からのずれが大きな系についても、相反関係が成り立っている。その一つの例が流体力学の相反関係である。

2　流体力学の相反関係

粒子が粘性流体中を動くと、流体から抵抗を受ける。抵抗力は流体力学によって計算できる。微小な粒子の場合には、Reylolds数が0であるという近似（Stokes近似)を用いて、抵抗力を計算することができる。Stokes近似では、流体の速度 $\boldsymbol{v}$ は次の式を満たす。

$$\eta \nabla^2 \boldsymbol{v} = \nabla p, \qquad \nabla \cdot \boldsymbol{v} = 0 \tag{3}$$

[1] E-mail: doi@rheo.t.u-tokyo.ac.jp

ここで η は流体の粘度、p は圧力である。Stokes 近似の範囲では、粒子に働く粘性抵抗力は粒子の速度に比例する。例えば、半径 a の球形粒子が、流体中を速度 V で動くと、球には $F_H = -\zeta V$ という粘性抵抗力が働く。ここで、$\zeta = 6\pi\eta a$ である。

粒子が複雑な形状の粒子であったり、たくさんの粒子がある場合であっても、粒子の速度と流体からの抵抗力の関係は同様である。粒子系の状態が f この変数 $x = (x_1, x_2, ...x_f)$ で記述されるとしよう。粒子系が速度 $\dot{x} = (\dot{x}_1, \dot{x}_2, ...\dot{x}_f)$ で運動するき、流体にたいして単位時間になす仕事は

$$W = -\sum_i F_{Hi}\dot{x}_i \tag{4}$$

と書ける。F_{H_i} は x_i に共役な抵抗力と呼ばれる。Stokes 近似では、F_{H_i} は $\dot{x}_i$ の一次関数であり、

$$F_{Hi} = -\sum_i \zeta_{ij}\dot{x}_j \tag{5}$$

と書ける。ここで ζ_{ij} は摩擦行列と呼ばれる。粒子の配置 x が決まると、ζ_{ij} は流体力学によって計算できるので、ζ_{ij} は一般に x の関数である。

Stokes 方程式を用いると ζ_{ij} は対称正定値の行列であることが証明できる [2,3]。

$$\zeta_{ij} = \zeta_{ji} \tag{6}$$

この式は流体力学で Lorentz の相反関係と呼ばれている。

粒子系がポテンシャル力（たとえば重力、粒子間の相互作用ポテンシャル力）によって、運動する場合を考えよう。ポテンシャルを $U(x)$ とする。Stokes 近似においては、慣性力が無視できるので、粒子に働く粘性力とポテンシャル力は常に釣り合っている。従って、粒子の運動は次の式によって決まっている

$$\sum_j \zeta_{ij}\dot{x}_j = -\frac{\partial U}{\partial x_i} \tag{7}$$

左辺が粘性抵抗力を表し、右辺がポテンシャル力を表している。式 (7) を $\dot{x}_i$ について解くと、粒子運動の式は (1) と同じ形式で書くことができる。

$$\frac{dx_i}{dt} = -\sum_j (\zeta^{-1})_{ij}\frac{\partial U}{\partial x_i} \tag{8}$$

摩擦行列 ζ_{ij} やポテンシャル U が x の複雑な関数になっているので、式 (8) は一般に x についての非常に複雑な非線形連立方程式となっている。しかし、そのような場合であっても、Lorentz の相反関係 (6) によって、Onsager の相反関係は成り立っている。

Einstein が行なったのと同様の議論を繰り返せば、揺らぎの時間反転不変性から、Lorentz の相反関係を証明することができる。従って、Lorentz の相反関係は Onsager の相反関係の特別な場合とみなすことができる。即ち、Lorentz の相反関係は、時間反転対称性という上位の自然法則の帰結であるということができる。（この見方に対して、懐疑的な見方をする流体力学者もいる [2]。）

粘性流体中を多数の粒子が沈降している場合には、系の状態は平衡状態から大きく外れており、粒子はたいへんに複雑でカオティックな運動をすることが知られている。それにも関わらず、粒子

の運動法則については、Onsager の相反関係が成り立っていることはどのように理解すればよいのであろうか？

それは、粒子の状態が平衡状態から大きく離れていても、流体の状態ば平衡状態から大きく外れていないためであると考えることができる。Onsager の式 (1) で要求されていることは、着目している遅い変数 x 以外の速い変数の状態が平衡から大きく外れていないということであり、遅い変数が平衡に近い必要はない。遅い変数が速度 $\dot{x}$ で運動したときに、速い変数が $\dot{x}$ に比例する線型応答を返すなら、Onsager の式 (1) が成り立つ。このとき、遅い変数 x は、平衡に近くなくてもよい。

3 非線形拡散方程式と Onsager の相反定理

状態の時間発展方程式が非線形になっている場合であっても、Onsager の相反定理が成り立っている別の例として、非線形拡散方程式がある。溶質濃度 $c(x,t)$ の時間発展方程式として、

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left[D(c)\frac{\partial c}{\partial x}\right] \tag{9}$$

を考えよう。拡散係数 D が濃度の関数である場合には、(9) は c についての非線形の偏微分方程式となっている。

溶質濃度が c である系のエントロピー密度 $s(c)$ を用いると系全体のエントロピーは

$$S[c] = \int dx s(c) \tag{10}$$

と書くことができる。拡散方程式 (9) は (1) の形式で書くことができる。

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \int dx' L(x,x')\frac{\delta S}{\delta c(x')} \tag{11}$$

ここで

$$L(x,x') = \frac{\partial}{\partial x}\left[\frac{D(c)}{s"(c)}\left(\frac{\partial\delta(x-x')}{\partial x}\right)\right] \tag{12}$$

である。$L(x,x') = L(x',x)$ の関係が成り立っていることは容易に確かめることができる。

4 Onsager の変分原理

相反定理を用いるなら、時間発展方程式 (1) を変分原理の形で定式化することができる。遅い変数の速度 $\dot{x}$ についてのつぎのような 2 次関数を考える。

$$R = \frac{1}{2}\sum_{i,j}(L^{-1})_{ij}\dot{x}_i\dot{x}_j - \sum_i \frac{\partial S}{\partial x_i}\dot{x}_i \tag{13}$$

式 (1) は、(13) が $\dot{x}_i$ について最小になるという条件（$\partial S/\partial \dot{x}_i = 0$）と等価である。言い換えれば非平衡状態の時間発展は式 (13) が最小になるという条件から決まる。これが、Onsager の変分原理である。第 2 項は、無限小の速度によって x を変え、系を可逆的に変化させたときのエントロ

ピーの変化に対応し、第1項は、有限速度で x を変えることによる、非可逆的なエントロピーの変化を表す。第1項はエネルギー散逸関数と呼ばれる。

Onsager の変分原理は、相反関係を満たす時間発展方程式(1)と等価なものであるが、時間発展法則を Onsager の変分原理で定式化しておくと種々の利点がある。実際ソフトマターで知られている、非線形粘弾性、非線形拡散、相分離方程式、ゲルダイナミクス、ネマチック液晶流体力学などの多くの非線形、非平衡の現象が Onsager の変分原理から導出することができる。したがって、Onsager の変分原理は、ソフトマター物理の根本にある基本原理であるということができる。これについては、別の文献で詳しく議論したのでそれを参照されたい [3,4]。

謝辞

本稿で述べた Lorentz の相反関係と Onsager の相反関係の関係については、金田行雄氏(名古屋大学) および鈴木増雄氏(東京理科大学) から有益なコメントやヒントをいただきました。お礼を申し上げます。

参考文献

1) Onsager L. Phys. Rev. 37 405- (1931), 38 2265-2279 (1931)

2) Happel J. and Brenner H. *Low Reynolds Number Hydrodynamics* Kluwer (1963)

3) 土井正男　ソフトマター物理学入門 岩波書店　(2010)

4) Masao Doi, Proceeding of International Symposium on Non-Equilibrium Soft Matter2010 Nara, to be published in J. Phys. D, Cond Matt.